

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
**INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
 PARIS

①⑪ N° de publication : **2 790 751**  
 (à n'utiliser que pour les  
 commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **00 02993**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 01 B 3/56, B 01 D 53/22, C 22 C 16/00, 19/00, 27/00, 1/02

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 08.03.00.

③⑦ Priorité : 09.03.99 JP 62325990; 30.04.99 JP 12344899.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 15.09.00 Bulletin 00/37.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SECRETARY OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY — JP et HARA SHIGEKI — JP.

⑦② Inventeur(s) : HARA SHIGEKI, SAKAKI KEIJI et ITOH NAOTSUGU.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : NOVAMARK TECHNOLOGIES.

⑤④ MEMBRANE EN ALLIAGE AMORPHE DE NI POUR LA SEPARATION/ DISSOCIATION D'HYDROGENE, PROCEDE DE PREPARATION ET PROCEDE D'ACTIVATION DE CELLE-CI.

⑤⑦ On divulgue une membrane pour la séparation et la dissociation d'hydrogène, qui comprend un alliage amorphe comprenant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Zr et Hf, et Ni. La membrane a une perméabilité élevée seulement vis-à-vis de l'hydrogène, une résistance mécanique et une stabilité structurale suffisantes dans une atmosphère d'hydrogène, et elle ne nécessite pas, sensiblement, de métaux nobles, tels que Pd et autres.

FR 2 790 751 - A1



MEMBRANE EN ALLIAGE AMORPHE DE Ni POUR LA  
SEPARATION/DISSOCIATION D'HYDROGENE, PROCEDE DE  
PREPARATION ET PROCEDE D'ACTIVATION DE CELLE-CI

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention a pour objet une membrane  
pouvant séparer et purifier de l'hydrogène à partir d'un  
mélange gazeux contenant de l'hydrogène, et pouvant  
dissocier de l'hydrogène à l'état d'atomes. En outre, la  
présente invention a pour objet un procédé de préparation  
10 d'un matériau utilisé pour la membrane. La présente  
invention a aussi pour objet un procédé de traitement pour  
activer la membrane.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

Actuellement, comme matériau pour une membrane de  
15 séparation de l'hydrogène gazeux, on utilise du Pd ou un  
alliage de Pd, mais leur coût est tellement élevé qu'il est  
un empêchement majeur des applications pratiques.

Par conséquent, des recherches visant un matériau de  
membrane métallique en métal non noble sont menées de façon  
20 intensive. Dans de nombreux cas, cependant, il est  
nécessaire d'enrober une surface de la membrane métallique  
avec un métal noble, tel que Pd ou autre, afin d'empêcher  
la surface de la membrane de s'oxyder, et afin de dissocier

les molécules d'hydrogène, qui sont ensuite dissoutes dans le métal.

Un certain nombre d'études électrochimiques sur la perméation de l'hydrogène existent, dans lesquelles  
5 l'hydrogène est apporté sous forme d'ions, et où on peut appliquer une force motrice importante pour la perméation de l'hydrogène en appliquant un voltage sans utiliser de force mécanique sur la membrane. En conséquence, il n'est pas sûr que la membrane soit utilisable pour la séparation  
10 d'hydrogène gazeux, qui nécessite la dissociation de molécules d'hydrogène, et utilise une différence de pression comme force motrice, la membrane demeurant inchangée.

En ce qui concerne l'alliage Zr-Ni amorphe (non  
15 cristallin), il existe un seul exemple dans lequel une membrane fine de deux couches de Pd et d'alliage amorphe de Zr-Ni est formée sur un support de silicium par un procédé de projection, et on a mesuré son taux de perméation à l'hydrogène de façon électrochimique (J.O. Ström-Olsen, Y.  
20 Zhao, D.H. Ryan, Y. Huai, R.W. Cochrane; "Diffusion d'hydrogène dans Ni-Zr amorphe"; J. Less Common Metals, Vol. 172-174 (1991) p. 922-927). Il n'est pas explicite si oui ou non l'alliage de Zr-Ni amorphe peut être utilisé directement à la séparation et à la purification  
25 d'hydrogène gazeux.

RESUME DE L'INVENTION

Un objet de la présente invention est de proposer une membrane métallique pour la séparation et la dissociation d'hydrogène, qui ait une perméabilité élevée seulement vis-à-vis de l'hydrogène, une résistance mécanique et une stabilité structurale suffisantes dans une atmosphère d'hydrogène, et qui ne nécessite sensiblement pas de métaux nobles, tels que Pd ou autres.

D'autres objets, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement dans la description suivante, en liaison avec les figures jointes.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La Figure 1 montre la relation entre le taux de perméation de l'hydrogène ( $10^{-3}$  mol/m<sup>2</sup>.s) et la différence de pression partielle de l'hydrogène (MPa) entre les deux surfaces de la membrane, à respectivement 473 K, 523 K, 573 K, 623 K, et 653 K, pour la membrane de séparation/dissociation de l'Exemple 1 après activation.

La Figure 2 est une vue explicative montrant la relation entre le taux de perméation de l'hydrogène ( $10^{-3}$  mol/m<sup>2</sup>.s) et la différence de pression partielle de l'hydrogène (MPa) entre les deux surfaces de la membrane, à 623 K, pour la membrane de séparation/dissociation de l'hydrogène de l'Exemple 3 qui a été traitée avec de l'hydrogène pur à 0,3 MPa pour activation.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

L'objet ci-dessus de la présente invention peut être réalisé par les moyens suivants.

(1) Une membrane pour la séparation et la dissociation  
5 de l'hydrogène, qui comprend un alliage amorphe comprenant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Zr et Hf, et Ni.

(2) La membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène telle que décrite en (1) ci-dessus, dans  
10 laquelle l'alliage amorphe est un alliage amorphe de Zr-Ni.

(3) La membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène telle que décrite en (1) ci-dessus, dans laquelle l'alliage amorphe est un alliage amorphe de Hf-Ni.

(4) La membrane pour la séparation et la dissociation  
15 de l'hydrogène telle que décrite en (1) ci-dessus, dans laquelle l'alliage amorphe est un alliage amorphe de Hf-Zr-Ni.

(5) Une membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène, qui comprend un alliage multicomposants  
20 amorphe comprenant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Zr et Hf, et Ni, comme constituants principaux.

(6) La membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène telle que décrite en (5) ci-dessus, dans  
25 laquelle l'alliage multicomposants amorphe comprend Zr et Ni, comme constituants principaux.

(7) La membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène telle que décrite en (5) ci-dessus, dans laquelle l'alliage multicomposants amorphe comprend Hf et  
30 Ni, comme constituants principaux.

(8) La membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène telle que décrite en (5) ci-dessus, dans laquelle l'alliage multicomposants amorphe comprend Hf, Zr, et Ni, comme constituants principaux.

5 (9) La membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène telle que décrite en (5), (6), (7), ou (8) ci-dessus, dans laquelle on utilise un alliage multicomposants amorphe dans lequel on ajoute Cu comme troisième composant.

10 (10) Un procédé de préparation d'un matériau pour une membrane de séparation et de dissociation de l'hydrogène, consistant à mélanger au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Zr et Hf, avec Ni, à chauffer le mélange résultant à une température égale ou supérieure à  
15 la température du point de fusion de celui-ci, dans un gaz inerte, et à laminier à l'état fondu le mélange chauffé, pour préparer le matériau.

(11) Le procédé de préparation d'un matériau pour une membrane de séparation et dissociation d'hydrogène tel que  
20 décrit en (10) ci-dessus, dans lequel Cu est en outre mélangé dans l'étape de mélange.

(12) Un procédé de traitement pour l'activation d'une membrane de séparation et dissociation d'hydrogène, consistant à exposer une membrane de séparation et  
25 dissociation de l'hydrogène à une atmosphère contenant un gaz actif, à une température égale ou inférieure à la température de cristallisation des matériaux contenus dans la membrane.

(13) Le procédé de traitement pour activation d'une  
30 membrane de séparation et dissociation de l'hydrogène tel que décrit en (12) ci-dessus, dans lequel l'atmosphère

contenant un gaz actif est une atmosphère d'hydrogène ou d'oxygène.

(14) Le procédé de traitement pour activation d'une membrane de séparation et dissociation de l'hydrogène tel  
5 que décrit en (12) ou (13) ci-dessus, dans lequel les matériaux contenus dans la membrane comprennent au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Zr et Hf, et Ni.

Il est clair que les alliages amorphes définis dans la présente invention ont une excellente activité de surface  
10 vis-à-vis de la dissociation de la molécule d'hydrogène.

En conséquence, il est clair aussi que les alliages amorphes utilisés dans la présente invention présentent une capacité élevée de dissociation de l'hydrogène et ont une perméabilité suffisante vis-à-vis de l'hydrogène même s'ils  
15 ne sont pas enrobés de métaux nobles, tels que Pd ou autres.

De plus, il est clair que les alliages amorphes utilisés dans la présente invention peuvent être utilisés comme une membrane de séparation de l'hydrogène qui ne  
20 nécessite sensiblement pas de support de matériaux poreux, de métaux perméables à l'hydrogène, et autres, car ils ont une résistance mécanique et une stabilité structurale suffisantes dans une atmosphère d'hydrogène.

En outre, il est clair qu'on obtient des propriétés de perméation d'hydrogène stables, et que le taux de perméation de l'hydrogène peut être amélioré, durant un bref laps de temps, en exposant les deux surfaces de la membrane en alliage amorphe décrit ci-dessus à une atmosphère contenant un gaz actif, tel que l'hydrogène,  
25 l'oxygène, et autres, à une température égale ou inférieure à la température de cristallisation des matériaux contenus dans la membrane.  
30

Le terme "atmosphère contenant un gaz actif" utilisé dans la présente invention signifie une atmosphère contenant un des gaz actifs ci-dessus, et il est possible qu'un gaz inerte, tel que de l'argon ou autre, soit présent  
5 dans celle-ci.

Par conséquent, la membrane de séparation/dissociation de l'hydrogène de la présente invention présente l'avantage que non seulement elle ne nécessite sensiblement pas de métaux nobles, tels que Pd, Pt, Ru, et autres, comme  
10 catalyseur de la dissociation des molécules d'hydrogène, mais elle ne nécessite sensiblement pas non plus de support en matériaux poreux, en métaux perméables à l'hydrogène, et autres.

Il existe un cas dans lequel une cristallisation se  
15 produit dans une certaine mesure dans un alliage amorphe en se maintenant à température élevée, même si la température est inférieure à la température de cristallisation de l'alliage. Il est cependant connu que la membrane en alliage amorphe de la présente invention ne souffre pas  
20 d'une modification des propriétés de perméation de l'hydrogène en grande partie grâce au traitement thermique avant utilisation, ni d'une désintégration de la membrane lors d'essais de longue durée.

En conséquence, le terme "amorphe" utilisé dans la  
25 présente invention signifie, par exemple, un matériau qui donne un spectre ayant une demi-largeur ( $\Delta 2\theta$ ) de  $0,1^\circ$  ou plus dans le profil de diffraction aux rayons X par la méthode  $\theta$ - $2\theta$ , et cela signifie que tout matériau ayant des propriétés générales d'alliage amorphe, et tout procédé de  
30 préparation de celui-ci peuvent être adoptés dans la présente invention. Des exemples du procédé de préparation de l'alliage amorphe comprennent le procédé par laminage à l'état fondu, de préférence le procédé par laminage à



l'état fondu à cylindre unique. Les conditions de production, telles que la température, la vitesse de rotation, et la pression, ne sont pas particulièrement limitées et on peut utiliser les conditions classiques.

5. L'alliage amorphe qui peut être utilisé dans la présente invention n'est pas particulièrement limité dans sa composition, tant que l'alliage amorphe contient au moins un composant d'alliage choisi dans le groupe constitué de Zr et Hf, et un autre composant d'alliage de  
10 Ni. Dans la présente invention, Zr:Ni, Hf:Ni, et (Hf + Zr):Ni sont chacun de préférence en un rapport molaire de (30:70) à (40:60), et plus préférentiellement de (36:64)  $\pm$  2 %, et le plus préférentiellement de 36:64.

- L'alliage amorphe qui peut être utilisé dans la  
15 présente invention est de préférence un alliage amorphe multicomposants comprenant Zr et Ni, Hf et Ni, ou Hf et Zr et Ni, comme composants principaux. Ici, les "composants principaux" signifient que les composants d'alliage ci-dessus sont contenus dans l'alliage en quantités  
20 suffisantes pour constituer la membrane d'alliage amorphe résultante de séparation/dissociation d'hydrogène. Par exemple, la proportion des composants de l'alliage qui seraient les composants principaux dans la composition d'alliage est de préférence supérieure à 90 % molaire, et  
25 plus préférentiellement supérieure à 95 % molaire, dans la totalité de l'alliage.

- Des exemples de composants d'alliage autres que les composants principaux comprennent Cu, Ag, Al, Zn, et Ti. Ces composants peuvent rendre l'alliage amorphe résultant  
30 plus stable, et par conséquent, peuvent augmenter la durabilité et le taux de perméation de l'hydrogène de la membrane comprenant l'alliage. Lorsque Ti est présent, Ti contribue à un taux élevé de perméation de l'hydrogène. En

outre, dans la présente invention, les composants d'alliage autres que les composants principaux peuvent comprendre B, Si, et P, afin de préparer facilement l'alliage amorphe.

Dans la présente invention, le "troisième composant" signifie de(s) composant(s) d'alliage autre(s) que les composants principaux et il s'agit de préférence de Cu. La proportion en troisième(s) composant(s), tel(s) que Cu, dans l'alliage est de préférence de 10 % molaire ou inférieure, et plus préférentiellement de 5 % molaire ou inférieure.

Selon la présente invention, on peut obtenir une membrane de séparation de l'hydrogène sans utiliser de métaux nobles, tels que Pd et autres, et sans appliquer de traitement complexe à un échantillon en forme de ruban préparé en utilisant le laminage à l'état fondu à cylindre unique. En conséquence, le coût de la matière première peut être réduit pour devenir un chiffre approximativement inférieur de deux ordres, par comparaison avec celui d'une membrane en alliage de Pd classique, et le coût de fabrication peut aussi être ramené à un chiffre très bas. En utilisant une telle membrane, on peut fournir à prix réduit de l'hydrogène d'une grande pureté nécessaire pour la production d'un semi-conducteur ou pour une chambre de combustion. En outre, comme il est connu que le taux de perméation dans une membrane métallique est en général différent entre l'hydrogène, le deutérium, et le tritium, on peut espérer effectuer une séparation des isotopes de l'hydrogène en utilisant la membrane de la présente invention.

La présente invention est décrite plus en détail par référence aux exemples suivants, mais la présente invention n'est pas limitée à ceux-ci.

EXEMPLES

## Exemple 1

On fond 8,7 g de Zr et 10,0 g de Ni par fusion à l'arc dans une atmosphère d'argon de 50 kPa, pour obtenir un  
5 spécimen d'alliage, qu'on broie en particules de plusieurs millimètres de diamètre, place dans un creuset de quartz, et fond par chauffage à induction à haute fréquence dans une atmosphère d'argon de 50 kPa. Le métal fondu ainsi obtenu est pulvérisé à la périphérie d'un cylindre de  
10 cuivre de 200 mm de diamètre, tournant à 2000 t/min, pour être laminé, pour obtenir du  $Zr_{36}Ni_{64}$  amorphe en forme de ruban, de 5 mm de large et 0,03 mm d'épaisseur.

La membrane amorphe ainsi obtenue est fixée à une cellule de mesure de la perméation des gaz. A une surface  
15 de la membrane, on introduit de l'hydrogène pur ou un mélange gazeux d'argon et d'hydrogène, et à l'autre surface, on introduit de l'argon comme gaz de balayage. L'évaluation de la perméabilité vis-à-vis de l'hydrogène est effectuée en analysant la composition du gaz de  
20 balayage en sortie de cellule, en utilisant la chromatographie gazeuse. On réalise un traitement d'activation avant un essai de perméation de l'hydrogène, par lequel les deux surfaces de la membrane sont exposées à une atmosphère d'hydrogène de 0,3 MPa et 573 K durant une  
25 heure, puis ensuite la perméation de l'hydrogène est effectuée une fois à 653 K.

Le taux de perméation de l'hydrogène de 473 à 653 K est représenté sur la Fig. 1.

En général, une membrane métallique ne présente pas de  
30 propriétés de perméation de l'hydrogène suffisantes, parce qu'une couche d'oxyde et autres à la surface sont des obstacles à la dissolution dissociative de l'hydrogène, si

la membrane métallique est laissée telle quelle. Comme, toutefois, Ni est maintenu à la surface dans une atmosphère d'hydrogène dans le cas d'un alliage amorphe  $Zr_{36}Ni_{64}$ , qui fonctionne comme un catalyseur de la dissociation de l'hydrogène, elle peut présenter d'excellentes propriétés de perméation de l'hydrogène sans enrobage de métal noble, tel que Pd ou autre.

En outre, comme l'alliage  $Zr_{36}Ni_{64}$  amorphe conserve une résistance mécanique suffisante dans une atmosphère d'hydrogène malgré sa finesse, c'est-à-dire, 0,03 mm d'épaisseur, on peut obtenir un flux de perméation d'un niveau permettant des applications pratiques, de l'ordre de  $1 \text{ cm}^3 \text{ (STP)}/\text{cm}^2.\text{min}$  pour 0,1 MPa de pression d'admission. Ici, " $1 \text{ cm}^3 \text{ (STP)}/\text{cm}^2.\text{min}$ " est égal à " $6,8 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{m}^2.\text{s}$ ".

En outre, avec un essai effectué en apportant de l'hélium, qui ne peut pas passer par la membrane métallique, au lieu de l'hydrogène, on confirme que le spécimen ne se désintègre pas et que seul l'hydrogène peut passer sélectivement.

En résultat, on n'observe aucune perméation de l'hélium, dans l'intervalle de 473 K à 653 K, après mesure de la perméation de l'hydrogène, et la membrane n'est pas désintégrée. Par conséquent, on observe que la membrane peut être utilisée comme membrane de séparation de l'hydrogène.

Comme la limite de mesure de l'appareil de mesure utilisé ici vis-à-vis de l'hélium est de  $1 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{m}^2.\text{s}$ , le rapport entre le taux de perméation de l'hydrogène et le taux de perméation de l'hélium est au moins de  $10^5$ . Il est habituellement très difficile d'obtenir une membrane de séparation ayant une sélectivité aussi élevée vis-à-vis de l'hydrogène à moins d'utiliser une membrane métallique non poreuse telle que ci-dessus.

De plus, il est confirmé que la membrane de cet exemple peut résister à une différence de pression de 0,2 MPa à toute température comprise entre 473 K et 653 K, et que la membrane peut supporter des essais de perméation de l'hydrogène qui durent quatre semaines.

De plus, la membrane en alliage  $Zr_{36}Ni_{64}$  amorphe, dont les deux surfaces sont enrobées de 10 nm de Pd par un procédé de projection, donne un taux de perméation de l'hydrogène stable sans application de traitement d'activation. Comme, par ailleurs, son taux est presque le même que celui de la membrane en alliage de  $Zr_{36}Ni_{64}$  amorphe sans revêtement de Pd à laquelle on a appliqué le traitement d'activation, on observe qu'on peut obtenir une activité suffisante de dissociation de l'hydrogène sans métaux nobles, tels que Pd ou autres.

#### Exemple 2

On fond 14,1 g de Zr, 16,2 g de Ni, et 1,4 g de Cu par fusion à l'arc dans une atmosphère d'argon de 50 kPa, pour obtenir un spécimen d'alliage, qu'on broie en particules de plusieurs millimètres de diamètre, place dans un creuset de quartz, et fond par chauffage à induction à haute fréquence dans une atmosphère d'argon de 50 kPa. Le métal fondu ainsi obtenu est pulvérisé à la périphérie d'un cylindre de cuivre de 200 mm de diamètre, tournant à 2000 t/min, pour être laminé, pour obtenir du  $Zr_{34}Ni_{61}Cu_5$  amorphe en forme de ruban, de 5 mm de large et d'environ 0,04 mm d'épaisseur. La membrane amorphe ainsi obtenue est fixée à une cellule de mesure de perméation des gaz, qui est ensuite portée à 573 K.

Le taux de perméation de l'hydrogène après environ 2 heures de l'introduction d'un mélange gazeux d'argon à 26 % et d'hydrogène à pression atmosphérique à 573 K, est de  $0,02 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  (à 573 K, 0,1 MPa, Ar-26 %  $H_2$ ) avant

l'application du traitement d'activation. Le taux de perméation de l'hydrogène est amélioré jusqu'à  $2,2 \times 10^{-3}$  mol/m<sup>2</sup>.s (à 573 K, 0,1 MPa, Ar-26 % H<sub>2</sub>) en réalisant le traitement d'activation, par lequel les deux surfaces de la membrane sont exposées à une atmosphère d'hydrogène pur à pression atmosphérique à 573 K. Il est clair que la membrane ne contenant pas de métaux nobles, tels que Pd ou autres, a une activité suffisante pour la dissociation de l'hydrogène, parce que le taux de perméation de l'hydrogène de la membrane pour un spécimen, sur les deux surfaces de laquelle Pd a été déposé avec une épaisseur de 10 nm, par un procédé de projection, est de  $2,3 \times 10^{-3}$  mol/m<sup>2</sup>.s (à 573 K, 0,1 MPa, Ar-26 % H<sub>2</sub>).

### Exemple 3

On fond 12,5 g de Hf et 7,3 g de Ni par fusion à l'arc dans une atmosphère d'argon de 50 kPa, pour obtenir un spécimen d'alliage, qu'on broie en particules de plusieurs millimètres de diamètre, place dans un creuset de quartz, et fond par chauffage à induction à haute fréquence dans une atmosphère d'argon de 70 kPa. Le métal fondu ainsi obtenu est pulvérisé à la périphérie d'un cylindre de cuivre de 200 mm de diamètre, tournant à 1900 t/min, pour être laminé, pour obtenir du Hf<sub>36</sub>Ni<sub>64</sub> amorphe en forme de ruban, de 5 mm de large et d'environ 0,04 mm d'épaisseur.

La membrane amorphe ainsi obtenue est fixée à une cellule de mesure de perméation des gaz et portée à 623 K. A une surface de la membrane, on introduit de l'hydrogène pur ou un mélange gazeux d'argon et d'hydrogène, et à l'autre surface, on introduit de l'argon comme gaz de balayage. L'évaluation de la perméabilité vis-à-vis de l'hydrogène est effectuée en analysant la composition du gaz de balayage en sortie de cellule, en utilisant la chromatographie gazeuse.

Avant application du traitement d'activation, le taux de perméation de l'hydrogène après une heure de l'introduction d'un mélange gazeux d'argon et de 26 % d'hydrogène à pression atmosphérique est de  $0,02 \times 10^{-3}$  mol/m<sup>2</sup>.s (à 623 K, 0,1 MPa, Ar-26 % H<sub>2</sub>). Le taux est amélioré jusqu'à de  $0,08 \times 10^{-3}$  mol/m<sup>2</sup>.s (à 623 K, 0,1 MPa, Ar-26 % H<sub>2</sub>) en exposant les deux surfaces de la membrane à un mélange gazeux d'argon et de 26 % d'hydrogène à pression atmosphérique durant une heure, comme traitement d'activation. Ensuite, le taux est amélioré jusqu'à de  $0,22 \times 10^{-3}$  mol/m<sup>2</sup>.s (à 623 K, 0,1 MPa, Ar-26 % H<sub>2</sub>) en exposant les deux surfaces de la membrane à de l'hydrogène pur à pression atmosphérique durant une heure comme traitement d'activation, et le taux est encore amélioré jusqu'à  $0,40 \times 10^{-3}$  mol/m<sup>2</sup>.s (à 623 K, 0,1 MPa, Ar-26 % H<sub>2</sub>) en exposant les deux surfaces de la membrane à de l'hydrogène pur à 0,3 MPa durant une heure comme traitement d'activation.

Il est clair que le gaz à utiliser pour l'activation n'est pas nécessairement l'hydrogène, mais que des effets sur l'amélioration du taux de perméation similaires à ceux déjà présentés ci-dessus peuvent être obtenus en utilisant de l'oxygène ou autre.

Le taux de perméation de l'hydrogène à 623 K après traitement d'activation par de l'hydrogène pur à 0,3 MPa est représenté sur la Fig. 2.

En général, une membrane métallique ne présente pas de propriétés de perméation de l'hydrogène suffisantes, parce qu'une couche d'oxyde et autres à la surface sont des obstacles à la dissolution dissociative de l'hydrogène, si la membrane métallique est laissée telle quelle. Comme, toutefois, de la même façon que dans l'alliage Zr-Ni amorphe, Ni est maintenu à la surface dans une atmosphère d'hydrogène dans le cas d'un alliage amorphe Hf<sub>36</sub>Ni<sub>64</sub>, qui

fonctionne comme un catalyseur de la dissociation de l'hydrogène, elle peut présenter d'excellentes propriétés de perméation de l'hydrogène sans enrobage de métal noble, tel que Pd ou autre.

5 De plus, par un essai effectué en introduisant de l'hélium, qui ne peut pas passer par la membrane métallique, à la place de l'hydrogène, on confirme que le spécimen n'est pas désintégré et que seul l'hydrogène passe sélectivement.

10 En résultat, on n'observe aucune perméation de l'hélium après introduction d'hydrogène pur à 0,2 MPa du côté de l'admission, pour laisser l'hydrogène passer, et on observe que la membrane de la présente invention a une résistance mécanique suffisante dans une atmosphère  
15 d'hydrogène malgré sa finesse, c'est-à-dire, 0,04 mm d'épaisseur.

Comme la limite de mesure de l'appareil de mesure utilisé ici vis-à-vis de l'hélium est de  $1 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>.s, le rapport entre le taux de perméation de l'hydrogène et le  
20 taux de perméation de l'hélium est au moins de  $10^4$ . Il est habituellement très difficile d'obtenir une membrane de séparation ayant une sélectivité aussi élevée vis-à-vis de l'hydrogène à moins d'utiliser une membrane métallique non poreuse telle que ci-dessus.

25 De plus, la membrane en alliage Hf<sub>36</sub>Ni<sub>64</sub> amorphe, dont les deux surfaces sont enrobées de 100 nm de Pd par un procédé de projection, donne un taux de perméation de l'hydrogène stable, élevé, sans application de traitement d'activation. Par ailleurs, la membrane d'alliage amorphe,  
30 dont les deux surfaces sont enrobées de métaux nobles, tels que Pd ou autres, peut donner ledit taux de perméation d'hydrogène sans diminution du temps de séparation de l'hydrogène dans un mélange gazeux contenant du dioxyde de



carbone et autres. Par conséquent, l'utilisation d'une forme telle que décrite ci-dessus peut être prise en compte dans la présente invention.

#### Exemple 4

- 5        On fond 12,1 g de Hf, 7,1 g de Ni, et 0,6 g de Cu par fusion à l'arc dans une atmosphère d'argon de 50 kPa, pour obtenir un spécimen d'alliage, qu'on broie en particules de plusieurs millimètres de diamètre, place dans un creuset de quartz, et fond par chauffage à induction à haute fréquence
- 10    dans une atmosphère d'argon de 70 kPa. Le métal fondu ainsi obtenu est pulvérisé à la périphérie d'un cylindre de cuivre de 200 mm de diamètre, tournant à 2000 t/min, pour être laminé, pour obtenir du  $\text{Hf}_{34}\text{Ni}_{61}\text{Cu}_5$  amorphe en forme de ruban, de 5 mm de large et d'environ 0,04 mm d'épaisseur.
- 15    La membrane amorphe ainsi obtenue est fixée à une cellule de mesure de perméation des gaz, qui est ensuite portée à 623 K.

- Avant application du traitement d'activation, le taux de perméation de l'hydrogène après une heure de
- 20    l'introduction d'un mélange gazeux d'argon et de 26 % d'hydrogène à pression atmosphérique est de  $1,1 \times 10^{-3}$  mol/m<sup>2</sup>.s (à 623 K, 0,1 MPa, Ar-26 % H<sub>2</sub>). Le taux est amélioré jusqu'à de  $1,5 \times 10^{-3}$  mol/m<sup>2</sup>.s (à 623 K, 0,1 MPa, Ar-26 % H<sub>2</sub>) en exposant, à 623 K, les deux surfaces de la
- 25    membrane à un mélange gazeux d'argon et de 26 % d'hydrogène à pression atmosphérique durant une heure, comme traitement d'activation. Il est, en outre, confirmé que la membrane de cet exemple n'est pas désintégrée lorsque la pression d'introduction du mélange gazeux est augmentée à 0,15 MPa
- 30    tandis que le côté de la perméation est maintenu à pression atmosphérique, et que la membrane présente une sélectivité de perméation seulement vis-à-vis de l'hydrogène.

## Exemple 5

On fond 7,3 g de Hf, 3,8 g de Zr, et 8,7 g de Ni par fusion à l'arc dans une atmosphère d'argon de 50 kPa, pour obtenir un spécimen d'alliage, qu'on broie en particules de 5 plusieurs millimètres de diamètre, place dans un creuset de quartz, et fond par chauffage à induction à haute fréquence dans une atmosphère d'argon de 70 kPa. Le métal fondu ainsi obtenu est pulvérisé à la périphérie d'un cylindre de cuivre de 200 mm de diamètre, tournant à 2000 t/min, pour 10 être laminé, pour obtenir du  $\text{Hf}_{18}\text{Zr}_{18}\text{Ni}_{64}$  amorphe en forme de ruban, de 5 mm de large et d'environ 0,04 mm d'épaisseur. La membrane amorphe ainsi obtenue est fixée à une cellule de mesure de perméation des gaz, qui est ensuite portée à 623 K.

15 Avant application du traitement d'activation, le taux de perméation de l'hydrogène après une heure de l'introduction d'un mélange gazeux d'argon et de 26 % d'hydrogène à pression atmosphérique est de  $0,5 \times 10^{-3}$  mol/m<sup>2</sup>.s (à 623 K, 0,1 MPa, Ar-26 % H<sub>2</sub>). Le taux est 20 amélioré jusqu'à de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/m<sup>2</sup>.s (à 623 K, 0,1 MPa, Ar-26 % H<sub>2</sub>) en exposant les deux surfaces de la membrane à un mélange gazeux d'argon et de 26 % d'hydrogène à pression atmosphérique durant une heure à 623 K, comme traitement d'activation. Ensuite, le taux est amélioré jusqu'à  $1,9 \times$  25  $10^{-3}$  mol/m<sup>2</sup>.s (à 623 K, 0,1 MPa, Ar-26 % H<sub>2</sub>) en exposant les deux surfaces de la membrane à de l'hydrogène pur à 0,3 MPa durant une heure à 623 K, comme traitement d'activation. En outre, la membrane de cet exemple n'est pas désintégrée lorsque du côté de l'introduction on introduit de 30 l'hydrogène pur à 0,2 MPa tandis que le côté de la perméation est maintenu à pression atmosphérique, et il est confirmé que la membrane présente une sélectivité de perméation seulement vis-à-vis de l'hydrogène.

La présente invention ayant été décrite en liaison avec les présents modes de réalisation, notre intention est que la présente invention ne soit limitée par aucun des détails de la description, sauf indication contraire, mais  
5 soit plutôt considérée globalement dans son esprit et domaine d'application ainsi que présentée dans les revendications jointes.

REVENDEICATIONS

1. Membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène, qui comprend un alliage amorphe comprenant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Zr et Hf, et Ni.

2. Membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène selon la revendication 1, dans laquelle l'alliage amorphe est un alliage amorphe de Zr-Ni.

3. Membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène selon la revendication 1, dans laquelle l'alliage amorphe est un alliage amorphe de Hf-Ni.

4. Membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène selon la revendication 1, dans laquelle l'alliage amorphe est un alliage amorphe de Hf-Zr-Ni.

5. Membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène, qui comprend un alliage multicomposants amorphe comprenant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Zr et Hf, et Ni, comme constituants principaux.

6. Membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène selon la revendication 5, dans laquelle l'alliage multicomposants amorphe comprend Zr et Ni, comme constituants principaux.

7. Membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène selon la revendication 5, dans laquelle l'alliage multicomposants amorphe comprend Hf et Ni, comme constituants principaux.

8. Membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène selon la revendication 5, dans laquelle l'alliage multicomposants amorphe comprend Hf, Zr et Ni, comme constituants principaux.

9. Membrane pour la séparation et la dissociation de l'hydrogène selon la revendication 5, 6, 7, ou 8, dans laquelle on utilise un alliage multicomposants amorphe dans lequel on ajoute Cu comme troisième composant.

5 10. Procédé de préparation d'un matériau pour une membrane de séparation et de dissociation de l'hydrogène, consistant à mélanger au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Zr et Hf, avec Ni, à chauffer le mélange résultant à une température égale ou supérieure à  
10 la température du point de fusion de celui-ci, dans un gaz inerte, et à désactiver à l'état fondu le mélange chauffé, pour préparer le matériau.

11. Procédé de préparation d'un matériau pour membrane de séparation et dissociation d'hydrogène selon la  
15 revendication 10, dans lequel Cu est en outre mélangé dans l'étape de mélange.

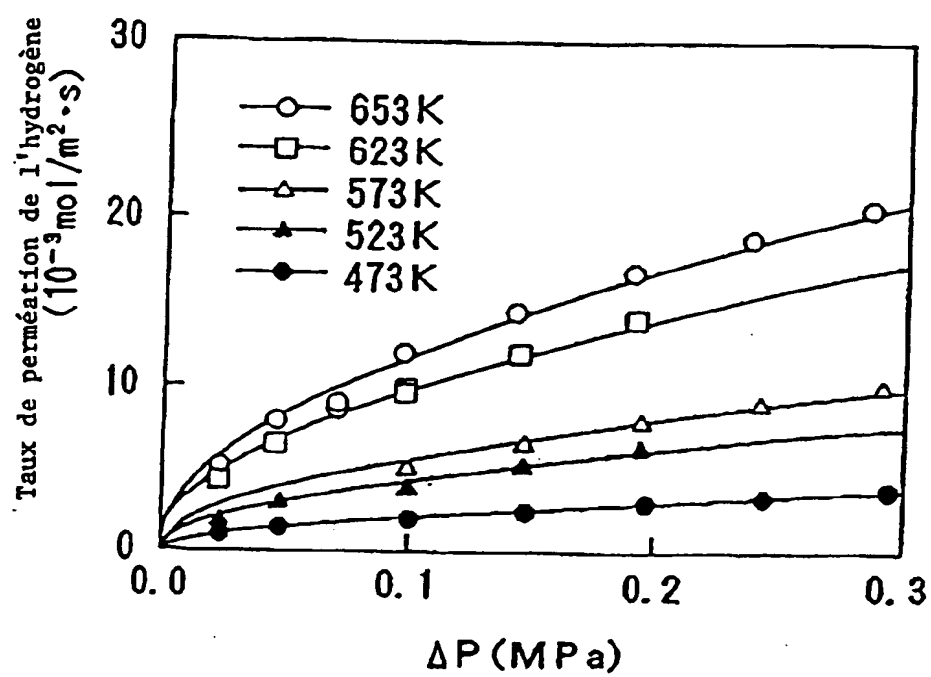
12. Procédé de traitement pour l'activation d'une membrane de séparation et dissociation d'hydrogène, consistant à exposer une membrane de séparation et  
20 dissociation de l'hydrogène à une atmosphère contenant un gaz actif, à une température égale ou inférieure à la température de cristallisation des matériaux contenus dans la membrane.

13. Procédé de traitement pour l'activation d'une  
25 membrane de séparation et dissociation de l'hydrogène selon la revendication 12, dans lequel l'atmosphère contenant un gaz actif est une atmosphère d'hydrogène ou d'oxygène.

14. Procédé de traitement pour l'activation d'une membrane de séparation et dissociation de l'hydrogène selon  
30 la revendication 12 ou 13, dans lequel les matériaux contenus dans la membrane comprennent au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Zr et Hf, et Ni.

1/2

Fig. 1



2/2

Fig. 2

